



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen:  
㉔ Anmeldetag:  
㉕ Offenlegungstag:

P 31 26 648.7  
7. 7. 81  
20. 1. 83

41

DE 31 26 648 A 1

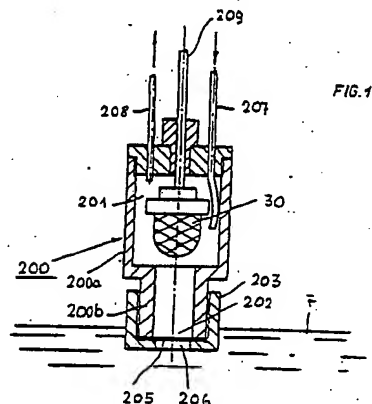
⑪ Anmelder:  
Fuhmann, Hans, Dr., 2000 Hamburg, DE

⑦ Erfinder:  
gleich Anmelder

Behördeneigentum

⑤ Verfahren und Vorrichtung zur unmittelbaren und kontinuierlichen Messung organischer Lösemittel in einer Flüssigkeit unter Verwendung eines Gas-Halbleiters

Um organische Lösungsmittel in einer Flüssigkeit (Wasser) unter Verwendung eines Gas-Halbleiters unmittelbar und kontinuierlich messen zu können, sieht das Verfahren und die zu dessen Durchführung ausgebildete Vorrichtung vor, daß der den Gas-Halbleiter (30) umgebende Meßraum (201) mittels einer Membran (205) von der den Meßraum umgebenden Prüfflüssigkeit getrennt wird, so daß die in der Prüfflüssigkeit gelösten freien, nicht ionisierten Gase durch die Membran (205) hindurchdiffundieren können, während in dem Meßraum (201) ein Partialdruck aufgebaut und der Gas-Halbleiter (30) in seiner Leitfähigkeit beeinflußt wird, deren Änderung zu Meßzwecken verwendet wird. (31 26 648)



DE 31 26 648 A 1

DIPL.-ING. J. RICHTER  
DIPL.-ING. F. WERDERMANN

03.07.81 PATENTANWÄLTE

ZUGEL. VERTRETER BEIM EPA · PROFESSIONAL REPRESENTATIVES BEFORE EPO · MANDATAIRES AGRÉÉS PRÈS L'OEB

3125048

2000 HAMBURG 36 6.7.1981  
NEUER WALL 10

☎ (040) 34 00 45/34 00 56

TELEGRAMME:  
INVENTIUS HAMBURG

TELEX 2163 551 INTU D

UNSER ZEICHEN/OUR FILE 2033-I-81355  
III-81356

ANMELDER: Dr. Hans Fuhrmann, 2000 Hamburg 62

TITEL : Verfahren und Vorrichtung zur unmittelbaren  
und kontinuierlichen Messung organischer  
Lösemittel in einer Flüssigkeit unter Ver-  
wendung eines Gas-Halbleiters

### P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur unmittelbaren und kontinuierlichen Messung organischer Lösemittel in einer Flüssigkeit unter Verwendung eines Gas-Halbleiters, dadurch gekennzeichnet, daß der den Gas-Halbleiter (30) umgebende Meßraum (201) mittels einer Membran (205) von der den Meßraum umgebenden Prüf-  
flüssigkeit getrennt wird, und daß die in der Prüf-  
flüssigkeit gelösten freien, nicht ionisierten Gase durch die Membran (205) hindurchdiffundieren, in dem Meßraum (201) somit ein Partialdruck aufgebaut und der Gas-Halbleiter (30) in seiner Leitfähigkeit beeinflußt wird, deren Änderung zu Meßzwecken

verwendet wird.

2. Verfahren zur unmittelbaren und kontinuierlichen Messung organischer Lösemittel in einer Flüssigkeit unter Verwendung eines Gas-Halbleiters, dadurch gekennzeichnet, daß der den Gas-Halbleiter (30) umgebende Meßraum (211) im Bereich einer Öffnung (216) mittels der Oberfläche der Prüfflüssigkeit abgeschlossen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Meßraum (201;211) während der Meßphase über eine Zuführung Nullpunktluft zwecks Herstellung von Nullpunktbedingungen eingeblasen wird, die über eine Ableitung abführbar ist.
4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur unmittelbaren und kontinuierlichen Messung organischer Lösemittel in einer Flüssigkeit unter Verwendung eines Gas-Halbleiters, nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gas-Halbleiter (30) in einer Meßzelle (200) angeordnet ist, deren Meßkammer (201) mittels einer Membran (205) von der die Meßzelle umgebenden Prüfflüssigkeit getrennt ist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßkammer (201) mit einer Nullpunktluft-Zuführungsleitung (207) und einer Nullpunkt-Ableitung (208) verbunden ist.
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur unmittelbaren und kontinuierlichen Messung organischer Lösemittel in einer Flüssigkeit unter Verwendung eines Gas-Halbleiters, nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gas-Halbleiter (30) in einer Meßzelle (210) angeordnet ist, die bodenseitig mit einem tubusartigen, verlängerten Abschnitt (215) mit einer unterhalb des Gas-Halbleiters (30) liegenden Öffnung (212) versehen ist, der mit seinem freien Ende (215a) in die Prüfflüssigkeit zwecks Austretens der eingeströmten Nullpunktluft durch die Wasseroberfläche zur Austreibung der Restgasmenge aus der Meßzelle (210) eintauchend ist.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßkammer (211) der Meßzelle (210) mit einer Zuführungsleitung (217) für Nullpunktluft versehen ist, die bei dem Nullpunkt- und Kalibriervorgang durch den tubusartigen Meßzellenabschnitt (215) in die Prüfflüssigkeitsoberfläche eintretend ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß durch ein Überlaufsystem (220) das Flüssigkeitsniveau, in das die Meßkammer (211) der Meßzelle (210) eintaucht, konstant gehalten ist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur unmittelbaren und kontinuierlichen Messung organischer Lösemittel in einer Flüssigkeit unter Verwendung eines Gas-Halbleiters.

Eine direkte kontinuierliche Messung organischer Lösemittel in Wasser durch Gas-Halbleiter war bisher nur auf dem Umweg des Phasenaustausches möglich. Hierbei wurde die zu messende Wasserprobe mittels einer kleinen Förderpumpe in einem festen Verhältnis zu einem Trägergasstrom, z.B. Luft, zusammengebracht, wobei die im Wasser gelösten Spuren organischer Lösemittel in einem Phasenaustauschsystem, wie z.B. Reaktionsspirale, an das Trägergas überführt und dann in der Gasphase gemessen wurden.

Ein weiteres Verfahren zur Erfassung organischer Lösemittelspuren in Wasser besteht in der Anwendung der Gaschromatographie, die jedoch diskontinuierlich und unter Verwendung eines Hilfsgases arbeitet.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, mit denen organische Lösemittel in einer Flüssigkeit (Wasser) unter Verwendung eines Gas-Halbleiters unmittelbar und kontinuierlich meßbar sind.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Verfahren zur unmittelbaren und kontinuierlichen Messung organischer Lösemittel in einer Flüssigkeit unter Verwendung eines Gas-Halbleiters vorgeschlagen, nach dem der den Gas-Halbleiter umgebende Meßraum vermittels einer Membran von der den Meßraum umgebenden Prüfflüssigkeit getrennt wird, und daß die in der Prüfflüssigkeit gelösten freien nicht ionisierten Gase durch die Membran hindurchdiffundieren, in dem Meßraum somit ein Partialdruck aufbaut und der Gas-Halbleiter in seiner Leitfähigkeit beeinflusst wird, deren Änderung zu Meßzwecken verwendet wird.

Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens zur unmittelbaren und kontinuierlichen Messung organischer Lösemittel in einer Flüssigkeit unter Verwendung eines Gas-Halbleiters besteht gemäß der Erfindung darin, daß der den Gas-Halbleiter umgebende Meßraum im Bereich einer Öffnung mittels der Oberfläche der Prüfflüssigkeit abgeschlossen wird.

Des weiteren sieht die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur unmittelbaren und kontinuierlichen Messung organischer Lösemittel in einer Flüssigkeit unter Verwendung eines Gas-Halbleiters vor, bei der erfindungsgemäß der Gas-Halbleiter in

einer Meßzelle angeordnet ist, deren Meßkammer mittels einer Membran von der die Meßzelle umgebenden Prüfflüssigkeit getrennt ist.

Eine weitere Ausführungsform dieser Vorrichtung ist erfindungsgemäß in der Weise ausgebildet, daß der Gas-Halbleiter in einer Meßzelle angeordnet ist, die bodenseitig mit einem tubusartigen, verlängerten Abschnitt mit einer unterhalb des Gas-Halbleiters liegenden Öffnung versehen ist, der mit seinem freien Ende in die Prüfflüssigkeit eintauchend ist.

Diese Verfahren und Vorrichtungen ermöglichen eine Direktmessung organischer Lösemittel in einer Flüssigkeit, wie Wasser, wobei der Flüssigkeit nach einer Ausführungsform der Erfindung durch eine gasdurchlässige Membran von einer kleinen Meßzelle, die den Gas-Halbleiter enthält, getrennt ist.

Die im Wasser enthaltenen geringen Spuren organischer Lösemittel diffundieren hierbei durch die wasserundurchlässige Membran in die kleine Meßzelle, in der sich ein entsprechender Partialdruck einstellt. Bei abnehmender Konzentration der Meßkomponente diffundiert das in der Meßzelle angereicherte Gas wieder



in das Lösemittel-Wasser-Gemisch zurück.

Derartige Membranen werden bereits bei der Messung mit ionensensitiven Elektroden - potentiometrische Messung verwendet. Die im Wasser gelösten freien Gase enthalten hierbei bei Zimmertemperatur keine Ionen; sie sind daher mit potentiometrischen Meßmethoden nur meßbar, wenn sie im Wasser Ionengleichgewichte bilden. Hierzu ist die Benutzung einer Meßkette bekannt, deren zwei Elektroden auf je eine der Ionenarten ansprechen. Es ist auch bekannt, die Meßkette mit einer Elektrolytmeng durch eine zweite Membran abzutrennen, die das betreffende Gas , aber keine Ionen durchläßt. Es handelt sich also hierbei um potentiometrisch meßbare Gase, die mit Wasser Wasserstoffionen bilden, wozu eine der beiden Elektroden eine Glaselektrode sein muß. Hiermit werden vorwiegend Ammoniak, Stickoxide und Kohlendioxid gemessen, wobei Ammoniak mit Wasser nach der Gleichung

$\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$  , bzw.  $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NHO}_2$  und schließlich nach  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  reagieren.

Im Gegensatz hierzu handelt es sich bei der Messung organischer Lösemittel in Wasser mit Gas-Halbleiter nicht um ionisierte Moleküle, sondern um freie Gase. Der sich im Innenraum der Meßzelle, nach der Diffusion

durch die Membran einstellende Partialdruck organischer Lösemitteldämpfe ändert die elektrische Leitfähigkeit eines Gas-Halbleiters, der z.B. aus  $\text{SnO}_2$  bestehen kann. Der gesinterte Zinndioxidkörper wird mittels kleiner Platinwendeln elektrisch beheizt und ändert seinen elektrischen Widerstand und spricht reversibel auf adsorptiv aufgenommene Komponenten reduzierend wirkender Gase und Dämpfe, z.B. Kohlenwasserstoffe oder Halogenwasserstoffe, im Sinne einer vergrößerten Leitfähigkeit an. Bei der Diffusion derartiger in Wasser gelöster Gase durch die Membran in die kleine Meßkammer spricht der Gas-Halbleiter bereits bei sehr geringen Konzentrationen im ppm- und ppb-Bereich an.

Nach der weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die den Gas-Halbleiter aufnehmende Meßkammer nicht durch eine Membran von der Prüfflüssigkeit getrennt, sondern die Flüssigkeitsoberfläche schließt die in der Meßkammer vorgesehene Öffnung gegen die Flüssigkeit ab. Der Vorteil dieser Ausgestaltung besteht darin, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der in der Flüssigkeit, d.h. Wasser, gelösten Komponente erhöht wird, also schneller in die kleine Meßkammer eintritt. Ferner ist eine Verschmutzung der Membran, z.B. bei Arbeiten in Abwässern, unmöglich.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens und der hierfür ausgebildeten Vorrichtungen ist es möglich, gelöste Gase und Dämpfe in Flüssigkeiten direkt zu messen. Auch bei sehr geringen Konzentrationen im ppm- und ppb-Bereich sind genaueste Meßergebnisse erzielbar.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung gehen aus den Unteransprüchen hervor.

In der Zeichnung ist die Vorrichtung zur unmittelbaren und kontinuierlichen Messung organischer Lösemittel in einer Flüssigkeit anhand von Ausführungsbeispielen dargestellt, und zwar zeigt

Fig. 1 eine mit einem Gas-Halbleiter versehene Meßzelle, deren Meßkammer vermittels einer Membran von der Prüf-  
flüssigkeit getrennt ist, teils in  
Ansicht, teils in einem senkrechten  
Schnitt,

Fig. 2 eine weitere Ausführungsform einer Meß-  
zelle, bei der die Meßkammer durch die  
Oberfläche der Prüf-  
flüssigkeit abgeschlossen ist, teils in  
Ansicht, teils in  
einem senkrechten Schnitt;

Fig. 3 eine Wasserspiegel- bzw. Eintauchtiefekonstanthalteeinrichtung für die Meßkammer gemäß Fig. 2, teils in Ansicht, teils in einem senkrechten Schnitt und

Fig. 4 eine Vorrichtung zur Überwachung des Meßbereichsumfanges in einer schematischen Ansicht.

Nach der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform der erfindungsgemäß ausgebildeten Vorrichtung zur unmittelbaren und kontinuierlichen Messung organischer Lösemittel in einer Flüssigkeit ist mit 200 eine Meßzelle bezeichnet, die kleinste Abmessungen aufweist und in deren Innenraum 201, der gleichzeitig die Meßkammer darstellt, ein Gas-Halbleiter 30 angeordnet ist, dessen elektrische Anschlußleitungen 209 im oberen Bereich der Meßzelle 200 aus dieser herausgeführt sind.

Die Meßzelle 200 weist eine bodenseitige Öffnung 202 auf, die mittels einer Membran 205 verschlossen ist. Die zur Oberfläche der Prüfflüssigkeit zeigende Öffnung unterhalb der Membran 205 ist bei 206 angedeutet. Wie Fig. 1 zeigt, geht das Gehäuse 200a der Meßzelle 200 im bodenseitigen Meßzellenbereich in einen verengten tubusartig ausgebildeten Abschnitt 201b

über, der ein Außengewinde zur Aufnahme einer Überwurfmutter 203 trägt, in der die Öffnung 206 ausgebildet ist, in deren Bereich die Membran 205 angeordnet ist. Die lösbare Anordnung der Membran 205 mittels einer Überwurfmutter 203 erbringt den Vorteil, daß zu Reinigungszwecken die Membran 205 mühelos von der Meßzelle 200 abgenommen werden kann.

Die Meßzelle 200 ist mit einer Zuführungsleitung 207 für die Zuführung von Nullpunktluft und mit einer Ableitung 208 für die Nullpunktluft versehen, wobei das freie Ende der Zuführungsleitung 207 in die Meßkammer 201 bis in den Bereich des Gas-Halbleiters 30 geführt ist.

Die Meßzelle 200 arbeitet wie folgt:

Mittels dieser Meßzelle 200 ist eine Direktmessung in Wasser möglich, wobei der Flüssigkeitsteil durch die gasdurchlässige Membran 205 von der kleinen Meßzelle, die den Gas-Halbleiter 30 enthält, getrennt ist. Die in der Prüfflüssigkeit, d.h. im Wasser, enthaltenen geringen Spuren organischer Lösemittel diffundieren durch die wasserundurchlässige Membran 205 in die Meßkammer 201 der Meßzelle 200, wobei sich in der Meßkammer ein entsprechender Partialdruck

einstellt. Bei abnehmender Konzentration der Meßkomponente diffundiert das in der Meßkammer 201 angereicherte Gas wieder in das Lösemittel-Wasser-Gemisch zurück.

Der in der Meßkammer 201 der Meßzelle 200 angeordnete Gas-Halbleiter 30 wird von oben über die elektrische Leitung 209 mit Heizspannung und dem Gegenpol des Gesamtsystems verbunden. Der Gas-Halbleiter 30 ist in der sehr klein bemessenen Meßkammer 201 angeordnet, die ein möglichst kleines Volumen aufweisen soll, um eine schnelle Einstellung des Partialdruckes zu gewährleisten. Unterhalb des Gas-Halbleiters 30 befindet sich der tubusartige Ansatz 200b mit der Überwurfmutter 203, die die Membran 205 zwischen zwei O-Ringen gegen die Prüfflüssigkeit nach außen hin abdichtet. Die Porengröße der Membran 205 muß dabei so bemessen sein, daß das Gas ungehindert durchtreten kann, jedoch die Flüssigkeit daran gehindert wird, durch die Membran 205 hindurchzudiffundieren. Die verwendete Membran 205 kann aus den verschiedensten Materialien bestehen, z.B. Polyträtafluoräthylen oder Silikonkautschuk.

Um eine schnelle Nullpunktkontrolle durchführen zu können,

ohne die Meßanordnung vorher aus der Flüssigkeit herausnehmen zu müssen, wird über eine kleine Schlauchleitung 207 der Meßkammer 201 der Meßzelle 200 Nullpunktluft zugeführt, welche das eindiffundierte Gas schnell über die Ableitung 208 aus der Meßkammer 201 her austreibt.

Anschließend kann mit Hilfe eines Substitutionswiderstandes der Meßbereichumfang überwacht werden, worauf nachstehend noch näher eingegangen wird. Nach dem Abschalten der Nullpunktluft stellt sich durch Nachdiffundieren des Meßgases aus der Lösung der vorherige Partialdruck sehr schnell wieder her.

Bei der in Fig. 2 gezeigten Ausführungsform einer Vorrichtung zur direkten Messung organischer Löse-  
mittel in Flüssigkeiten, insbesondere in Wasser, die voranstehend beschriebene Meßzelle 200 nicht durch eine Membran 205 von der Prüfflüssigkeit getrennt ist, sondern ein Abschießen der Meßkammer der Meßzelle erfolgt hier unmittelbar durch die Oberfläche der Prüfflüssigkeit.

Die in Fig. 2 dargestellte Meßzelle 210 weist in ihrem Innenraum 211, der gleichzeitig die Meßkammer bildet, den Gas-Halbleiter 30 auf. Im bodenseitigen Bereich

des Meßzellengehäuses 210a ist ein tubusartiger Meßzellenabschnitt 215 angeformt, dessen obere Öffnung 212 unterhalb des Gas-Halbleiters 30 zu liegen kommt, während die Öffnung 216 am freien Ende des Meßzellenabschnittes 215 in die Prüf Flüssigkeit F taucht.

In die Meßkammer 211 der Meßzelle 210 mündet eine Zuführungsleitung 217 für die Zuführung von Nullpunktluft. Die elektrischen Anschlüsse für den Gas-Halbleiter 30 sind bei 219 angedeutet.

Während bei der Ausführungsform gemäß Fig. 1 die Membran 205 den Abschluß der Meßkammer 201 bildet, befindet sich bei der Meßzelle 210 unmittelbar unterhalb des Gas-Halbleiters 30 der tubusartig ausgebildete Meßzellenabschnitt 215, der als Rohr mit einer Durchbohrung ausgebildet sein kann und der in die zu messende Prüf Flüssigkeit so eintaucht, daß ein abgeschlossenes, sehr kleines Luftvolumen zwischen der Wasseroberfläche und dem Gas-Halbleiter 30 entsteht, in dem sich sehr schnell der Partialdruck der im Wasser gelösten Meßkomponente einstellt. Dabei ist es erforderlich, daß der Wasserspiegel bzw. die Eintauchtiefe des tubusartigen Meßzellenabschnittes 215 konstant gehalten wird, um eine Änderung des Luftvolumens und ein Bespritzen des Gas-Halbleiters 30 mit Wasser zu vermeiden.

Bei der Kalibrierung mit Prüfgas kann die Meßzelle unmittelbar in die Flüssigkeit mit bekannter Konzentration von organischen Lösemitteln gestellt werden.



Das Konstanthalten der Höhe des Flüssigkeits- bzw. Wasserspiegels, in welchen der tubusartige Meßzellenabschnitt 215 eintaucht, läßt sich beispielsweise durch die in Fig. 3 dargestellte Anordnung erreichen.

Das in Fig. 3 dargestellte Überlaufsystem 220 besteht aus einer Zuführungsleitung 221 für die Prüfliquidität. Diese Zuführungsleitung 221 weist im Bereich des tubusartigen Meßzellenabschnittes 215 der Meßzelle 210 einen Anschlußstutzen auf, so daß der Meßzellenabschnitt 215 in diesen Stutzen einführbar ist und in die durch die Zuführungsleitung strömende Prüfliquidität mit seiner bodenseitigen Öffnung 216 eintaucht. Die Zulaufrichtung der Prüfliquidität erfolgt in Pfeilrichtung X1. Das freie Ende 221a der Zuführungsleitung 221 ist nach oben abgebogen und im Bereich eines Überlaufgefäßes 224 mit einer Ableitung 225 angeordnet.

Das durch die Zuführungsleitung 221 strömende, zu prüfende Wasser, welches z.B. durch eine Schlauchpumpe gefördert werden kann, strömt an der Öffnung 222a des Rohrstutzens 222, in welchen der Meßzellenabschnitt 215 der Meßzelle 210 eintaucht, vorbei zum Überlauf 223, der das Flüssigkeitsniveau in der Öffnung 222a

des Rohrstutzens 222 mit der Meßzelle 210 konstant hält, und wird dann über die Ablaufleitung 225 abgeleitet. Diese Ausführungsform erlaubt eine geringe Totzeit bei Konzentrationsänderungen des Meßmediums.

Eine Nullpunkt- und Kalibrierwertkontrolle ist auch bei dieser Ausführungsform der Vorrichtung gemäß Fig. 2 möglich, jedoch mit dem Unterschied, daß die über die Zuführungsleitung 217 in die Meßkammer 211 der Meßzelle 210 eingeleitete Nullpunktluft am unteren Ende des tubusartigen Meßzellenabschnittes 215 durch die Wasseroberfläche austritt und sehr schnell somit die Restgasmenge aus der Meßkammer 211 ausgetrieben wird.

Eine Nullpunkt- und Kalibrierwertkontrolle kann mittels der in Fig. 4 gezeigten Vorrichtung zur Kalibrierung von Gas-Halbleitern für Meßzwecke, die mittels Kalibrier-einrichtungen automatisch in bestimmten Zeitabständen geprüft bzw. nachjustiert werden, durchgeführt werden. Bei der in Fig. 4 dargestellten Ausführungsform einer Vorrichtung zur alternativen Betriebskontrolle der Standardwerte, die durch Kalibriergase oder simulierte Substitutionswiderstände realisiert werden, wird das bei X zugeführte und die Meßkomponente beinhal-

tende Prüfgas einer Zuführungsleitung 12 zugeführt, die u  
Zwischenschaltung eines als Mehrwegeventil 13 ausgebild  
Steuerventils in die Hauptleitung 11 der Gesamtvorrichtu  
10 mündet. Die drei Stellungen des Mehrwegeventils 13  
sind bei "a", "b" und "c" angedeutet. Die Hauptleitung  
11 steht mit einer Zuführungsleitung 14 für die Zufühu  
von Kalibriergas in Verbindung, in die unter Zwischen-  
schaltung eines als Mehrwegeventil 16 ausgebildeten  
Steuerventils eine Zuführungsleitung 15 für die Nullpun  
luft mündet. Die einzelnen Stellungen des Mehrwegeventi  
16 sind ebenfalls mit "a", "b" und "c" bezeichnet.  
In die Zuführungsleitung 15 für die Nullpunktluft ist  
ein Aktiv-Kohle-Filter 17 eingeschaltet. Die Zuführung  
des Kalibriergases kann aus einem Plastikbeutel oder  
einer Prüfgasflasche erfolgen, die in Fig. 2 bei 25  
angedeutet ist.

Dem Mehrwegeventil 13 nachgeschaltet ist in der Haupt-  
leitung 11 eine Membranpumpe 18 angeordnet, über die  
Probegas und Kalibriergas oder Nullpunktluft angesogen  
wird. Die Membranpumpe 18 drückt dann das angesogene  
Gas in die als Gas-Halbleiter 30 ausgebildete Meßzelle,  
an die sich eine Abgasleitung 19 anschließt, in die  
ein Strömungsmesser 20 eingeschaltet ist.

Der Gas-Halbleiter 30 ist als Teil einer Meßbrücke  
mit den Widerständen  $R, R_1, R_2$  und  $R_3$  und einem

Nullpunktpotentiometer  $R_4$  ausgebildet, welches mit einem Nullabgleich-Motor 31 in Verbindung steht. Mit  $V_1$  und  $V_2$  sind zwei Verstärker bezeichnet. Mit  $R_p$  ist ein Substitutionswiderstand und mit  $R_{el}$  ein Relais bezeichnet.

Die Arbeitsweise der in Fig. 4 dargestellten Vorrichtung ist wie folgt:

Die Gasprobe wird durch die Zuführungsleitung 12 über das Mehrwegeventil 13 in der Position a-b von der elektronisch geregelten Membranpumpe 18 angesaugt und durch den Gas-Halbleiter 30, den Strömungsmesser 20 in die Abgasleitung 19 gedrückt. Der Gas-Halbleiter 30 ist in dem in Fig. 2 gezeigten Ausführungsbeispiel als Teil einer Meßbrücke dargestellt und bildet mit  $R_1$  einen Brückenzweig zu  $R_2, R_3$  und dem Nullpunktpotentiometer  $R_4$ . Die Brückenspannung wird an den Punkten "A", "B" zugeführt. Die Signalspannung an den Punkten "C" und "D" entnommen und den Verstärkern  $V_1$  und  $V_2$  zugeführt.

Zur Nullpunktkontrolle schaltet das Mehrwegeventil 13 auf Durchgang a-c, wodurch die Membranpumpe 18 das Nullpunktgas durch das Aktiv-Kohle-Filter 17 ansaugt und dem Gas-Halbleiter bzw. der Meßzelle 30 zuführt, wobei das Mehrwegeventil 16 die Stellung a-b einnimmt. Nach einigen Minuten stellt sich dann das Nullpunkt-

potentiometer  $R_4$  durch den selbstabgleichenden Motor 31, einen Mikroprozessor oder von Hand auf das linke Skalenende - Nullpunkt - ein.

Danach wird der Nullabgleich unterbrochen und der Meßbereich-Endpunkt mit Hilfe eines Standardgases z.B. 100 pp über den Verstärker  $V_2$  auf 100% der Skala eingestellt. Hierzu wird das Mehrwegeventil 13 in die Position a-b gestellt und das 100 ppm enthaltende Kalibriergas über den Prüfgasanschluß entnommen - Bereichseinstellung mit Primärstandard -. Anschließend wird ein im Bereich liegender Primärstandard hergestellt, z.B. 70 ppm, der später als Bezugspunkt benutzt werden kann. Dieses Standardgas wird in gleicher Weise über den Prüfgasanschluß eingeführt und der sich einstellende Anzeigewert wird auf der Skala festgehalten, z.B. 65 Skalenteil. Nunmehr werden die Mehrwegeventile 13 und 16 in die ursprüngliche, für die Nullpunktkontrolle erforderliche Position gebracht, wodurch der Nullpunkt wieder erreicht wird.

Die Einstellung des Substitutionswiderstandes  $R_p$  erfolgt in der Nullpunktphase, wobei über das Relais  $R_{e1}$  der erwähnte Widerstand  $R_p$  parallel zum Gas-Halbleiter 30 geschaltet und auf den dem Standardwert entsprechenden Ausschlag - 65 Skalenteile - eingeregelt wird. Nach Öffnen des Relais springt die Anzeige wieder auf Null zurück, so daß die eigentliche Meßphase des Analysators nach Beendi

des Kalibrierzyklus wieder beginnen kann. Das Mehrwegeventil 13 wird dabei wieder in die Position a-b und das Mehrwegeventil 16 in die Position a-b gebracht. Die beiden Mehrwegeventile 13 und 16 sind als Magnetventile ausgebildet und über eine entsprechende Steuereinrichtung gesteuert.

Mit einer derart ausgebildeten Vorrichtung ist es möglich, eine mühelose und sehr genaue Betriebskontrolle der Standardwerte durchzuführen, die durch Kalibriergase oder simulierte Substitutionswiderstände realisiert werden denn Langzeitversuche haben ergeben, daß die Kontrolle mit einem Kalibriergas in Zeitabständen von z.B. einem oder mehreren Monaten ausreicht. Für zwischenzeitliche Kontrollen des Meßbereiches genügt daher eine elektrische oder elektronische Simulierung des Standardwertes, der sich aus der Differenz des Halbleiterwiderstandes zum Zeitpunkt der Nulleinstellung und einer vorgegebenen Prüfgaskonzentration ergibt. Der verwendete Substitutionswiderstand kann im einfachsten Fall ein Potentiometer sein, das nach Einstellung des Nullpunktes, beispielsweise über ein Aktiv-Kohle-Filter, mittels eines Relais parallel zum Gas-Halbleiter geschaltet ist. Dieser Widerstand wird zunächst von Hand oder mit einer geeigneten Regelvorrichtung auf denjenigen Skalenwert eingestellt, der dem Kalibriergaswert entspricht. Z.B. kann

der Halbleiterwiderstand in Gegenwart von Luft 50 kOhm betragen. Wird der Meßzelle eine Gaskonzentration von beispielsweise 100 ppm Trichloräthylen oder Toluol zugeführt, sinkt der Widerstandswert des Halbleiters auf 13 kOhm ab. Die Widerstandsdifferenz  $\frac{\Delta R}{R}$  beträgt somit 0,75. Auf diesen Wert wird dann das voranstehend erwähnte Potentiometer eingestellt.

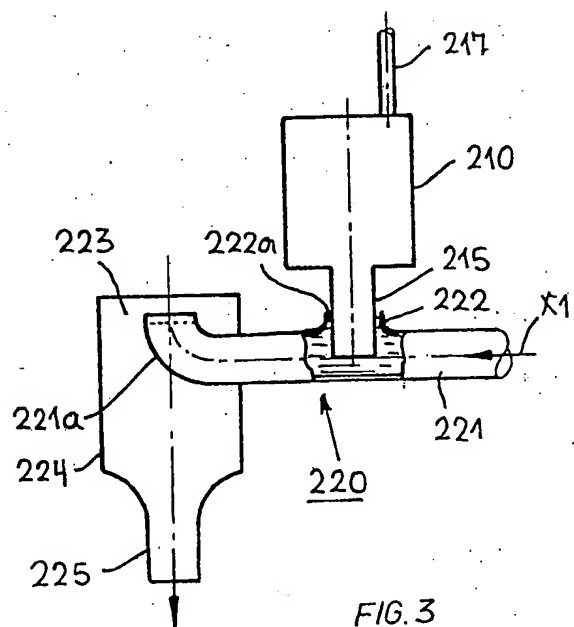
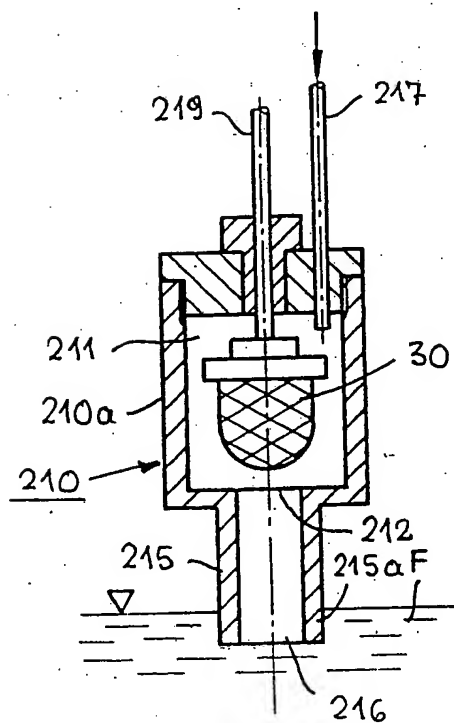
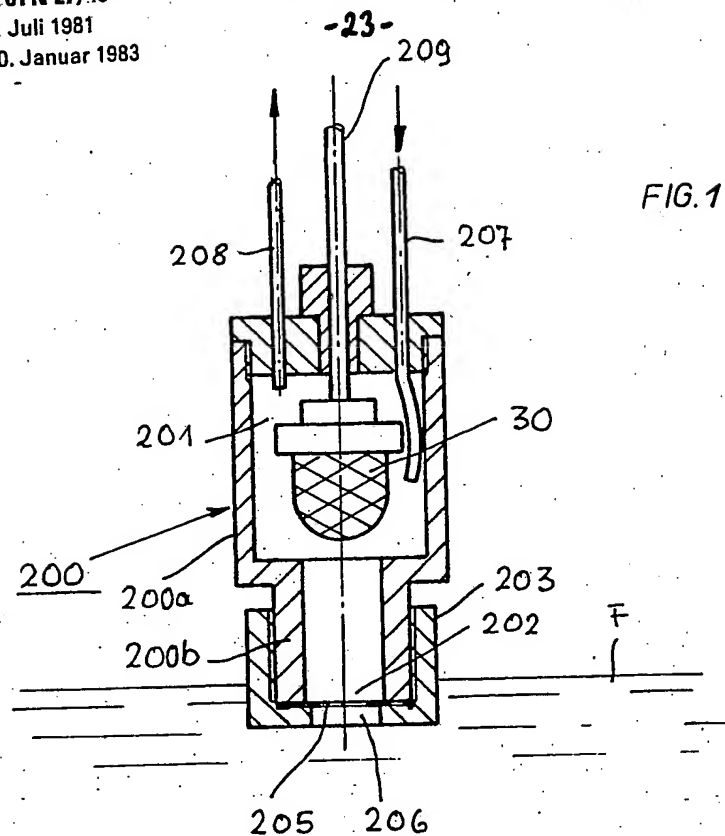
Für die Überwachung des Meßbereichsumfanges ergibt sich der Vorteil, daß täglich nur eine einfache Kontrolle des erwähnten Widerstandes erforderlich ist, da eine definierte Anzeige auf der Meßwertskala ergibt, die in Abständen von mehreren Monaten mit einer definierten Konzentration des Kalibrierergases - Standardwert - verglichen, notfalls korrigiert wird. Die Nullpunkt- und Kalibrierwertphasen werden automatisch durch externe Impulse oder von Hand eingeleitet. Die notwendige Umschaltung des Substitutionswiderstandes auf Kalibriergas wird von Hand vorgenommen, wobei ein Relais angesteuert wird.

Nummer:  
 Int. Cl.<sup>3</sup>:  
 Anmeldetag:  
 Offenlegungstag:

3126648  
 G01N 27/40  
 7. Juli 1981  
 20. Januar 1983

07.07.81

3126648







**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**